

⑤ Int. Cl.

C 08 d 3/08
C 08 d 1/14
C 08 d 9/00
C 08 f 3/18
C 08 f 1/50
C 08 f 29/08

⑥ 日本分類

26(3) D 112
26(3) B 114.11
26(3) A 272.212
26(3) A 101.2
25(1) B 211.1
26(3) A 272.2
26(3) A 274.3

⑨ 日本国特許庁

特 許 公 報

⑪ 特許出願公告

昭49—17666

⑭ 公告 昭和49年(1974)5月2日

発明の数 1

(全10頁)

1

⑮ 新規なポリブタジエンの製造方法

⑯ 特 願 昭45—117529

⑰ 出 願 昭45(1970)12月25日

⑱ 発 明 者 杉浦正太郎

市原市五井南海岸8の2 宇部興産
株式会社高分子研究所内

同 松浦徹郎

同所

同 上野治夫

同所

同 高野実

同所

同 石川英雄

同所

同 徳富恒彦

同所

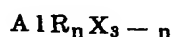
⑲ 出 願 人 宇部興産株式会社

宇部市西本町1の12の32

⑳ 代 理 人 弁理士 田中博次

発明の詳細な説明

この発明は、不活性有機溶媒中で、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質と、一般式



(ただし、Rは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基またはシクロアルキル基であり、Xはハロゲン原子であり、nは1.5～2の数字である)で表わされるハロゲン含有有機アルミニウム化合物とから得られるシス重合触媒の存在下に、1・3-ブタジエンを重合してシス-1・4-ポリブタジエンを生成させ、続いてこの重合系に、さらに1・3-ブタジエンおよび/または前記溶媒を添

2

加するかあるいは添加しないで、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質と、一般式



(ただし、Rは前記と同じである)で表わされる有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素とから得られる1・2重合触媒を存在させて、1・3-ブタジエンを重合し、1・2構造含有率が2～40%、シス-1・4構造含有率が60%以上である最終ポリブタジエンを生成させることを特徴とする、新規なポリブタジエンの製造方法に関するものである。

15 この発明の方法によつて得られる新規なポリブタジエンは、常法によつて加硫することにより、特に引裂強度、屈曲亀裂特性および引張強度の優れた新規なゴム製品にすることができる。

1・3-ブタジエンを重合して得られたシス-1・4構造含有率の高い、いわゆる高シス-1・4-ポリブタジエンは、タイヤその他のゴム製品の天然ゴムにかわる原料として大量に製造されており、シス-1・4構造含有率を高めるための数多くの報告がある。高シス-1・4-ポリブタジエンから得られたゴム製品の物理的性質が、特に反発弾性の良いこと、発熱量の小さいこと、耐磨耗性の優れていることなどの点で天然ゴムからのゴム製品よりも優れていることが、高シス-1・4-ポリブタジエンの多量に使用されている理由の一つである。しかしながら、高シス-1・4-ポリブタジエンは低温流れが大きく、またこれから得られたゴム製品の引裂強度および屈曲亀裂特性が極めて小さいという重要な欠点を有している。そのうち低温流れを減少させる方法については既に数多くの方法が提案されているが、シス-1・4-ポリブタジエンから得られたゴム製品の引裂強度および屈曲亀裂特性を大きくさせる実用的な

3

方法に関しては、これまで全く提案されていなかった。

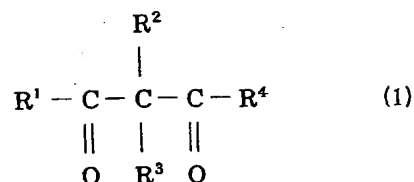
しかしながら、ゴム製品の引裂強度および屈曲亀裂特性が小さいことは、タイヤ製品のチツピングが起り易い原因の一つと考えられ、ポリブタジエンからのゴム製品の引裂強度および屈曲亀裂特性を増大させることが関係業界において強く要望されている。

この発明の目的は、シス-1・4-ポリブタジエンの優れた特徴を犠牲にすることなく、最終ゴム製品にしたときに顕著に改善された引裂強度および屈曲亀裂特性を示すポリブタジエンを提供することにある。

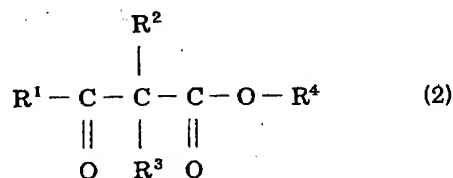
この目的は、不活性有機溶媒中で、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質と、前記の一般式 AlR_nX_3-n で表わされるハロゲン含有有機アルミニウム化合物とから得られるシス重合触媒の存在下に、1・3-ブタジエンを重合してシス-1・4-ポリブタジエンを生成させ、続いてこの重合系に、さらに1・3-ブタジエンおよび/または前記溶媒を添加するかあるいは添加しないで、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質と、前記の一般式 AlR_3 で表わされる有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素とから得られる1・2重合触媒を存在させて、1・3-ブタジエンを重合し、1・2構造含有率が2〜40%、シス-1・4構造含有率が60%以上である最終ポリブタジエンを生成させるこの発明の方法によつて達成される。

この発明の方法において、シス重合触媒のコバルト成分の一つであるコバルト化合物またはコバルト錯化合物としては、不活性有機溶媒または液体ブタジエンに可溶なコバルト化合物またはコバルト錯化合物であれば任意のものが使用される。例えば、このような可溶性コバルト錯化合物としては、コバルトのβ-ジケトン錯体またはコバルトのβ-ケト酸エステル錯体が適当である。β-ジケトンとしては、例えば一般式

4



(ただし、式中 R^1 および R^4 の各々は炭素数3までのアルキル基であり、 R^2 および R^3 の各々は水素原子または炭素数3までのアルキル基である。)のβ-ジケトン類が使用でき、またβ-ケト酸エステルとしては一般式



(ただし、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 は(1)式と同じである)のβ-ケト酸エステルが使用される。

特に適当な錯体は、コバルト(Ⅱ)アセチルアセトナート、コバルト(Ⅲ)アセチルアセトナート、コバルトアセト酢酸エステル錯体である。

またコバルト錯化合物として、次のようなハロゲン化コバルト錯体も使用することができる。つまり、このハロゲン化コバルト錯体は、ハロゲン化コバルト CoX_n (ただし X はハロゲン原子であり、特に塩素原子が好ましく、 n は2または3である。)と、このハロゲン化コバルトと配位して錯体を作ることができる配位子、例えば、ピリジン、トリエチルアミン、トリブチルアミンおよびジメチルアニリンなどの第3級アミン類、メチルアルコールおよびエチルアルコールなどのアルコール類、トリフェニルホスフィンおよびトリブチルホスフィンなどの第3級ホスフィン類、アセトンなどのケトン類、 N ・ N -ジメチルホルムアミド、 N ・ N -ジメチルアセトアミドおよび N ・ N -ジエチルホルムアミドなどの N ・ N -ジアルキルアミドとの錯体であり、特に塩化コバルト-ピリジン錯体、塩化コバルト-エチルアルコール錯体が好ましい。

また、可溶性コバルト化合物として、炭素数6以上の有機カルボン酸のコバルト塩、例えばコバルトオクトエート、コバルトナフテネート、コバ

5

ルトベンゾエートなどを好適に用いることができる。

さらにシス重合触媒のコバルト成分の一つである金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質の性質および製法は、特公昭43-15627号公報に詳述されている。

シス重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式 AlR_nX_3-n で表わされるハロゲン含有有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノプロマイド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライドなどを特に好適に用いることができる。

この発明の方法において、シス重合触媒の使用量は、触媒成分の種類および組合せ、並びに重合条件によつて相違するが、コバルト成分として、コバルト化合物またはコバルト錯化合物を使用する場合には、1・3-ブタジエン1モル当り、0.002ミリモル以上、好ましくは0.01ミリモル以上のコバルト化合物またはコバルト錯化合物を使用し、0.2ミリモル以上、好ましくは0.5ミリモル以上のハロゲン含有有機アルミニウム化合物を使用する。この場合、アルミニウム成分とコバルト成分とのモル比 Al/Co が、5以上、特に15以上であることが好ましい。

シス重合触媒のコバルト成分として、金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質を使用する場合は、1・3-ブタジエン100g当り、0.025～5gの前記の電気化学的に得られた物質を使用し、前記のコバルト成分に対して0.5～5重量倍のハロゲン含有有機アルミニウム化合物を使用するのが好ましい。

この発明の方法において、前記のコバルト成分とアルミニウム成分とを混合後、熟成して使用すると重合活性が向上するので好ましい。

不活性有機溶媒としては、形成されるシス-1・4-ポリブタジエンを溶解しうる有機溶媒であれば特に制限はないが、ベンゼン、トルエン、キシレンなどのような芳香族炭化水素溶媒、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素溶媒、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素溶媒、およびそれらのハロゲン化物、例えばクロルベンゼンなどが使用できる。

この発明の方法におけるシス重合の重合温度は、

6

-20～80℃、特に5～50℃が好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれでもよく、重合時間は10分～10時間の範囲が好ましい。また、反応系における1・3-ブタジエンのシス重合時の濃度は全重合溶液に対して3～40重量%の範囲であれば良い。

前記のシス重合は、シス-1・4構造含有率90%以上、特に95%以上で、トルエン中30℃の固有粘度 (η) _{トルエン}^{30℃}が1.5～8、特に1.8～5.0であるシス-1・4-ポリブタジエンが生成するように行うのが好ましい。 (η) _{トルエン}^{30℃}を適当

な値にする為に、公知の分子量調節剤、例えば、シクロオクタジエン（以後CODと略記する）、アレンなどの非共役ジエン類または α -オレフィン類を使用することができる。

この発明の方法においては、前記のシス重合工程で得られるシス-1・4-ポリブタジエンおよびシス重合触媒を含有する重合溶液中に、1・3-ブタジエンおよび/または溶媒をさらに添加するかまたは添加しないで、さらに1・2重合触媒を存在させて1・3-ブタジエンを1・2重合させるのである。

1・2重合触媒のコバルト成分としては、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質であるが、これは前記のシス重合触媒のコバルト成分とまったく同じものが使用できる。

1・2重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式 AlR_3 で表わされる有機アルミニウム化合物としては、アルミニウムトリメチル、アルミニウムトリエチル、アルミニウムトリブチル、アルミニウムトリフェニルなどを特に有利に使用することができる。

1・2重合触媒の一成分である二硫化炭素は特に限定されないが水分を含まないものであることが好ましい。

1・2重合触媒の使用量は、シス重合触媒と同様に、触媒各成分の種類および組成せ、並びに重合条件によつて相違するが、1・2重合触媒のコバルト成分として、コバルト化合物またはコバルト錯化合物を使用する場合には、ブタジエン1モル当り、0.005ミリモル以上、特に0.01～5

7

ミリモルのコバルト成分、0.1ミリモル以上、特に0.5～50ミリモルのアルミニウム成分、および0.001ミリモル以上、特に0.005～10ミリモルの二硫化炭素を使用することが好ましく、また、コバルト成分として金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質を使用する場合には、1・3-ブタジエン100g当り、0.05～10gのコバルト成分を使用し、他の成分の使用量は、コバルト成分がコバルト化合物またはコバルト錯体の場合と同様であり、コバルト成分に対して0.1～5重量倍のアルミニウム成分を使用することが好ましい。

この発明の方法において、シス重合触媒のコバルト成分と1・2重合触媒のコバルト成分とが同一である場合には、シス重合時に、1・2重合にも必要な量のコバルト成分を合わせて添加し、1・2重合時には残りの他の触媒成分のみを添加するだけにすることもできる。

この1・2重合の反応条件としては、1・3-ブタジエンの全重合溶液に対する濃度は3～40重量%であり、重合温度は-20～80℃特に5～50℃であり、重合圧力は常圧または加圧下であり、重合時間は10分～10時間であることが好ましい。

1・2重合用の溶媒はシス重合用溶媒と同様である。この発明の方法において使用される1・2重合触媒は、この出願人の出願に係る特願昭44-96253号明細書に記載の触媒と同様であり、単独で1・3-ブタジエンの重合に供した場合には、非常に融点の高い(200～215℃)、シ

ンジオタクチック1・2-ポリブタジエンを製造することができる。

この発明を実施する場合には、重合に供する1・3-ブタジエンおよび溶媒の全量をシス重合工程において添加してもよく、あるいは、1・3-ブタジエンのシス重合工程において、1・3-ブタジエンおよび/または溶媒を一部添加し、次いで1・2重合工程において、1・3-ブタジエンおよび/または溶媒の残量を添加してもよい。この際反応系における1・3-ブタジエンの濃度は前記の3～40重量%であることが好ましい。

また、この発明の方法は、バッチ式として同一反応容器内で、シス重合とこれに続いて1・2重合とを行うことによつても、あるいは連続法とし

8

て、シス重合域と、これに連なる1・2重合域とで1・3-ブタジエンを連続的に重合させることによつても、工業的に実施できる。

重合反応終了後ポリブタジエンを収得するには公知の方法を適用することができる。例えば、重合反応終了後、重合溶液に重合停止剤を入れて重合反応を停止し、メタノール、アセトンなどの沈殿剤を加えるか、あるいはフラツシュ(水蒸気を吹き込むかまたは吹き込まずして重合溶媒を蒸発除去する)して重合体を析出させ、分離後乾燥してポリブタジエンを得ることができる。

この発明の方法によつて得られるポリブタジエンは、1・2構造含量が2～40%、特に好ましくは5～25%、更に好ましくは7～20%であり、シス-1・4構造含量が60%以上、好ましくは75%以上、更に好ましくは80%以上であり、テトラリン中135℃の固有粘度

(η)_{135℃}が0.9～8、好ましくは1.2～5でテトラリン

あり、1・2構造部分の融点は180～215℃であるいはそれ以上である。

この発明の方法の特色は、前述したように、最終ポリブタジエン中のシス-1・4構造含有率が60%以上となる量の特定のシス重合触媒の存在

下にポリマーの(η)_{30℃}トルエンが1.5～8となるまで

1・3-ブタジエンをシス重合し、続いて、この重合系中において、新規な1・2重合触媒の存在下に1・3-ブタジエンを最終生成ポリマーの1・2構造含量が2～40%、シス-1・4構造含量が60%以上、(η)_{135℃}テトラリンが0.9～8であるよ

うに重合すること、およびこのようにして得られたポリブタジエンは前述したミクロ構造を示し、これをゴム製品にしたときに、高シス-1・4-ポリブタジエンの耐磨耗性などの優れた性質を実質的に保有しながら、しかも引裂強度および屈曲亀裂特性における際立つた改善を示すものであることである。

この発明の方法によつて製造されたポリブタジエンの詳細な構造は必ずしも明らかではないが、参考例1における分別沈殿試験の結果や、比較例1～3と実施例とにおけるポリブタジエンの物性の比較結果から、この発明の方法によつて製造さ

れたポリブタジエンには、シス-1・4-ポリブタジエンおよびシンジオクテック-1・2-ポリブタジエンのほかに、シス-1・4-ポリブタジエンと1・2-ポリブタジエンとが結合したポリブタジエンが含まれていることが考えられる。すなわち、参考例1に示されるように、シス-1・4-ポリブタジエンとシンジオクテック-1・2-ポリブタジエンとをブレンドしたものは分別沈殿により再び、シス-1・4-ポリブタジエンとシンジオクテック-1・2-ポリブタジエンとに分離できるのに対して、この発明の方法によつて製造されたポリブタジエンは、同じ分別沈殿法によつてシス-1・4-ポリブタジエンと1・2-ポリブタジエンとに明瞭に分離することはできないし、シス-1・4-ポリブタジエンとシンジオクテック-1・2-ポリブタジエンとをブレンドしたものから得られたゴム製品の物性とこの発明の方法によつて製造されたポリブタジエンから得られたゴム製品の物性とを比較すると、シス-1・4構造と1・2構造の含有率はほとんど同じであるにもかかわらず、ゴム製品の物性は両者の間に大きな差があり、この発明の方法によつて製造されたポリブタジエンから得られたゴム製品の方が特に、引裂強度、屈曲亀裂特性および引張強度において極めて優れている。

加硫した後にこのように極めて優れた物性を示すゴム製品になしうるようなポリブタジエンは、従来公知の方法によつては全く製造することができないものであり、この発明の方法によつて初めて可能になつたものである。

この発明の方法により得られるポリブタジエンは、従来、天然ゴムや高シス-1・4-ポリブタジエンに用いられている既知の配合剤、例えば、加硫剤、加硫促進剤、補強剤、充填剤、老化防止剤、顔料、プロセスオイル等を配合し、それ自体既知の方法で混練し、成形、加硫して任意のゴム製品とすることができる。また油展用の油と混練して、油展ゴム製品も製造できる。

この発明の方法によつて得られたポリブタジエンから得られたゴムは、特に引裂強度および屈曲亀裂特性が大きいので、チツピングの起り難いタイヤ製品にすることができる。

またこの発明の方法によつて得られたポリブタジエンを天然ゴムや他の合成ゴムとブレンドして

使用することもできる。

次にこの発明の実施例を示す。実施例・比較例および参考例の記載において、ポリブタジエンのミクロ構造は赤外線吸収スペクトル分析法〔アー

ル・ハンブトン；アナリティカルケミストリー、21,923(1949)〕により測定した。

また、固有粘度は、シス重合後のポリマーについては30℃、トルエン中で測定した値であり、1・2重合後のポリマーについては、135℃、テトラリン中で測定した値である。

最終ポリマーの加硫物の物性値はJIS K-6301によつて測定した。ただし、引裂強度は、前記の規格において、B型試験片を使用して測定した。なお屈曲亀裂特性は、亀裂長さが2mmから15mmに達するに要する屈曲回数で示した。

部は重量部である。

実施例 1

空気を窒素ガスで置換した内容30ℓの攪拌機付ステンレス製反応槽中に脱水ベンゼン18kgに1・3-ブタジエン1.6kgを溶解した溶液を入れ、コバルトオクトエート4ミリモル、ジエチルアルミニウムクロライド84ミリモルおよび1・5-シクロオクタジエン70ミリモルを混入し、25℃で30分間攪拌し、ジス-1・4重合した。ポリマーの η は2.1であつた。シス重合後、直ちに重合液にトリエチルアルミニウム90ミリモルおよび二硫化炭素50ミリモルを加え、25℃で、60分間攪拌し、1・2重合を行つた。得られた重合生成液をフェニル- β -ナフチルアミン1%を含むメタノール18ℓに加えて、ゴム状重合体を析出沈殿させ、このゴム状重合体を分離し、メタノールで洗浄した後、常温で真空乾燥した。

このようにして得られたポリブタジエンの収率は80%、固有粘度(η)は1.55、ムーニー粘度53ML₁+4、ミクロ構造は、1・2構造8.1%、トランス-1・4構造1.1%、シス-1・4構造90.8%であり、1・2構造部分の融点207℃であつた。

得られたポリブタジエンは、下記の配合に従つてロールで配合し、140℃で40分間加硫を行つた。

配合

ポリブタジエン

100 部

11

12

オイル〔エツソ B 1 (ナフテン系 プロセスオイル)〕	8 部	* また比較例として第 1 表に示すようなマイクロ構 造、固有粘度 (η) ^{30℃} トルエンを有するポリマーを前記 の配合にしたがつて配合し、140℃で40分間 5 加硫した加硫物を第 2 表に示す。 ただし、第 1 表の比較例 1 のポリマーは、高シ スー1・4-ポリブタジエン91部と特願昭44 -96253号明細書に記載の方法で製造した融 点207℃の1・2-ポリブタジエン9部とのブ 10 レント物であり、比較例 2 のポリマーは、高シス ー1・4-ポリブタジエン(市販品)であり、比 較例 3 のポリマーは、この出願人の出願になる特 願昭43-45615号明細書に記載の実施例 1 によつて得られたポリブタジエン(A)である。
酸化亜鉛	5 部	
ステアリン酸	3 部	
老化防止剤(フェニル- β -ナフ チルアミン)	1 部	
HAFカーボン	50 部	
加硫促進剤 CZ (シクロヘキシル -ベンゾチアジルスルフェンア マイド)	1 部	
硫 黄	1.5 部	
実施例 1 で得られたポリブタジエンの加硫物の 物性を第 2 表に示す。 * 15		

第 1 表

比較例	ポ リ マ ー		固有粘度 (η)	ミクロ構製(%)		
				シスー 1・4	トランス ー1・4	1・2
1	ブレンド	シスー1・4-ポリブ タジエン	2.2	97.8	1.2	1.0
		1・2-ポリブタジ エン	1.5 *	0.7	0.5	98.8
2	高シスー1・4-ポリブタジエン		2.2	98.0	0.9	1.1
3	ポリブタジエン(A)		2.4	79.7	19.3	1.0

* この (η) は135℃テトラリン中で測定した値である。

第 2 表

	300% モジュラス (kg/cm^2)	伸び率 (%)	引張強度 (kg/cm^2)	引裂強度 (kg/cm)	反撥弾性率 (%)	屈曲亀裂特性
実施例 1	161	400	220	64	5.6	30000
比較例 1	110	410	190	36	5.4	6000
" 2	100	430	180	31	6.5	4000
" 3	110	440	200	4.3	6.3	6000

第 2 表から明らかなように、この発明の方法によつて製造されたポリブタジエンは、引裂強度、引張強さおよび屈曲亀裂特性が他のポリブタジエンからのゴムよりもはるかに大きく優れている。

実施例 2~7

シス重合触媒成分であるコバルトオクトエート

およびジエチルアルミニウムモノクロライドをそ *示す。

れぞれ第3表に示した化合物にしたほかは実施例

1と同様に実施してポリブタジエンを得た。それ

ぞれの収率、 $[\eta]$ 、マイクロ構造ムーニー粘度

(ML_{1+4})、1・2構造部分の融点を第3表に*5

また、それぞれの実施例において、得られたポ

リブタジエンを実施例1と同様に加硫して得られ

た加硫物の物性を第4表に示す。

第 3 表

実施例	コバルト成合	ハロゲン含有有機アルミニウム化合物	COD添加(ミリモル)	固有粘度 $[\eta]$		収率(重量%)	ムーニー粘度(ML_{1+4})	融点(℃)	マイクロ構造(%)		
				シス重合後	1・2重合後				シス-1・4	トランス-1・4	1・2
2	コバルトナフテネート	ジエチルアルミニウムモノクロライド	70	2.2	1.6	75	56	205	90.8	1.0	8.2
3	コバルトオクトエート	ジブチルアルミニウムモノクロライド	70	1.9	1.3	72	50	205	91.3	0.9	7.8
4	"	ジエチルアルミニウムモノプロマイド	60	2.0	1.4	68	52	204	90.5	1.0	8.5
5	コバルトトリアセチルアセトネート	ジエチルアルミニウムモノクロライド	70	2.2	1.65	81	60	205	89.1	1.0	9.9
6	"	エチルアルミニウムセスキクロライド	41	1.8	1.3	77	53	203	89.5	1.0	9.5
7	塩化コバルトピリジン錯体	ジエチルアルミニウムモノクロライド	22	1.9	1.4	62	50	201	91.5	0.9	7.6

第 4 表

実施例	300%モジュラス(kg/cm^2)	伸び率(%)	引張強度(kg/cm^2)	引裂強度(kg/cm^2)	反撥弾性率(%)	屈曲亀裂特性
2	158	420	210	62	56	32000
3	053	420	200	60	57	28000
4	154	410	210	63	55	35000
5	164	400	220	65	54	40000
6	160	400	230	64	54	40000
7	150	430	200	58	58	28000

15

実施例 8

シス重合触媒の一成分であるコバルトオクトエートの代りに、塩化コバルト ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 51gを600ccの水に溶解し、金属亜鉛粉末150gを加え、約25℃で2時間攪拌し、固体を濾別後乾燥して得られた金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質(コバルト含有率18重量%)を15g使用し、ジエチルアルミニウムモノクロライドの使用量84ミリモルを150ミリモルにかえ、またCOD70ミリモルを60ミリモルの使用量にかえて使用し、さらに1・2重合触媒のコバルト成分として、コバルトナフテネート2ミリモルを1・2重合する際に添加したほかは、実施例1と同様に実施して、シス重合後のポリマーの $[\eta]$ が2.0であり、1・2重合後の $[\eta]$ が1・4であり、マイクロ構造がシス-1・4構造90.0%、トランス-1・4構造1.2%、1・2構造8.8%、ムーニー粘度53 ML_1+4 、1・2構造部分の融点203℃であるポリブタジエンが収率66%で得られた。このポリブタジエンを実施例1と同様にして加硫した加硫物の物性は、300%モジュラス156 kg/cm^2 、伸び率400%、引張強度210 kg/cm^2 、引裂強度63 kg/cm 、反撥弾性率55%、屈曲亀裂特性36000であつた。

実施例 9

1・2重合触媒の一成分であるコバルトナフテートを全く使用しなかつたほかは、実施例8と同様に実施して、シス重合後のポリマーの $[\eta]$ が2.0であり、1・2重合後の $[\eta]$ が1.45であるポリブ*30

16

*タジエンが、65%の収率で得られた。このポリブタジエンは、マイクロ構造がシス-1・4構造90.7%、トランス-1・4構造1.2%、1・2構造8.1%であり、ムーニー粘度49 ML_1+4 、融点200℃であつた。このポリブタジエンを実施例1と同様にして、加硫した。この加硫物の物性は、300%モジュラス145 kg/cm^2 、伸び率410%、引張強度210 kg/cm^2 、引裂強度62 kg/cm 、反撥弾性率56%、屈曲亀裂特性30000であつた。

実施例 10

1・2重合触媒の一成分であるトリエチルアルミニウムの代りにトリイソブチルアルミニウムを使用したほかは、実施例5と同様に実施してポリブタジエンを得た。このポリブタジエンの性状を第5表に示し、加硫物の物性を第6表に示す。

実施例 11

また、実施例1でシス重合時に添加したコバルトオクトエート4ミリモルを、シス重合時2ミリモル、1・2重合時2ミリモルと分割して添加する方法に変えたほかは実施例1と同様に実施して、ポリブタジエンを得た。このポリブタジエンの性状を第5表に示し、加硫物の物性を第6表に示す。

実施例 12~14

1・2重合の重合条件とシクロオクタジエン(COD)の添加量とを第5表に示したようにしたほかは実施例1と同様に実施して、ポリブタジエンを得た。このポリブタジエンの性状を第5表に示し、この加硫物の物性を第6表に示した。

第 5 表

実施例	COD添加量(ミリモル)	1・2重合		固有粘度 $[\eta]$		収率(重量%)	ムーニー粘度(ML_1+4)	融点(℃)	マイクロ構造(%)			1・2重合時1・3-ブタジエン添加(kg)
		重合温度(℃)	重合時間(分)	シス重合後	1・2重合後				シス-1・4	トランス-1・4	1・2	
10	70	25	60	2.2	1.6	75	58	205	89.8	1.0	9.2	0
11	70	25	60	2.3	1.7	73	63	205	87.5	1.1	11.4	0
12	70	45	60	2.1	1.4	82	48	185	87.8	1.4	10.8	0
13	0	25	60	4.7	3.8	79	84	206	90.7	1.1	8.2	0
14	70	25	90	2.1	1.4	53	64	205	83.1	1.5	15.4	0.8

第 6 表

実施例	300% モジュラス (kg/cm ²)	伸び率 (%)	引張強度 (kg/cm ²)	引裂強度 (kg/cm)	反撥弾性率 (%)	屈曲亀裂特性
10	166	390	210	64	55	40000
11	185	370	220	64	54	40000
12	178	390	230	66	54	36000
13※	141	450	200	58	52	34000
14	182	350	200	64	51	38000

※ 37.5 P H R の芳香族油 (富士興産 3) で油展した加硫物の物性

参考例 1

実施例1で得られたポリブタジエンおよび比較例1で使用した高シスー1・4-ポリブタジエン91部と1・2-ポリブタジエン9部とをブレンドしたものを、下記の分別沈殿法によつて沈殿部分と溶液部分とに分別し、各部分に含まれるポリ

ブタジエンのミクロ構造を第7表に示す。
分別沈殿法：試料のポリブタジエン5gを200ccのn-ヘプタンとキシレンの1:1混合溶媒に60~70℃の温度で溶解し、次いで約-20℃に冷却してポリブタジエンの一部を析出させ、得られたスラリーを0~10℃で遠心分離して沈殿部分と溶液部分とに分けた。沈殿部分は乾燥してポリブタジエンを得、溶液部分は多量のメタノール中に加えてポリブタジエンを析出させ乾燥した。

第 7 表

	実施例1のポリブタジエン		比較例1のブレンド物	
	沈部	液分	沈部	液分
シスー1・4構造(%)	30.4	93.1	1.0	96.9
トランスー1・4構造(%)	0.9	1.0	0.5	1.3
1・2構造(%)	68.7	5.9	98.5	1.8

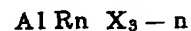
第7表から明らかであるように、この分別方法

15 によつて、高シスー1・4-ポリブタジエンと1・2-ポリブタジエンとのブレンド物を各成分に分離することはできるが、この発明の方法によつて製造されたポリブタジエンを高シスー1・4-ポリブタジエンと1・2-ポリブタジエンとに明確に分離することはできない(沈殿部分の1・2構造含有率は68.7%であつて、コバルトオクトエートとトリエチルアルミニウムと二硫化炭素との触媒系から得られたポリブタジエンの1・2構造含有率98.5%よりもかなり低い値になつている。)

このことから、この発明の方法によつて製造されたポリブタジエン中には、シスー1・4-ポリブタジエンと1・2-ポリブタジエンとが結合したポリブタジエンが含まれていることがわかる。

⑦特許請求の範囲

30 1 不活性有機溶媒中で、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質と、一般式



35

(ただし、Rは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基またはシクロアルキル基であり、Xはハロゲン原子であり、nは1.5~2の数字である)で表わされるハロゲン含有有機アルミニウム化合物とから得られるシスー重合触媒の存在下に、1・3-ポリブタジエンを重合してシスー1・4-ポリブタジエンを生成させ、続いてこの重合系に、さらに1・3-ポリブタジエンおよび/または前記溶媒を添加するかあるいは添加しないで、コバルト化合

19

物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質と、一般式



(ただし、Rは前記と同じである)で表わされる

20

有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素とから得られる1・2重合触媒を存在させて、1・3-ブタジエンを重合し、1・2構造含有率が2~40%、シス-1・4構造含有率が60%以上である
5 最終ポリブタジエンを生成させることを特徴とする、新規なポリブタジエンの製造方法。